






W 2105 - 01

PHOTOSENSITIVE ELASTIC COMPOSITION

Patent number: JP54110287
Publication date: 1979-08-29
Inventor: SUTEIIBUN PUROSUKOU
Applicant: DU PONT
Classification:
- international: C08F279/02; C08L9/02; G03F7/033; C08F279/00;
C08L9/00; G03F7/033; (IPC1-7): C08F2/48;
C08F279/02; G03C1/10; G03F7/10
- european: C08F279/02; C08L9/02; G03F7/033
Application number: JP19790006631 19790125
Priority number(s): US19780872082 19780125

Also published as:

 US4177074 (A1)
 GB2013216 (A)
 FR2415822 (A1)
 DE2902412 (A1)
 BE873670 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP54110287

Abstract of corresponding document: **US4177074**

Photosensitive, elastomeric compositions containing (1) a high molecular weight butadiene/acrylonitrile copolymer, (2) a low molecular weight butadiene polymer, (3) an ethylenically unsaturated monomer, and (4) a free-radical generating system have outstanding properties as photosensitive coatings for flexographic printing plates. When the combination of high and low molecular weight polymers contains at least about 2% by weight of carboxyl groups, the compositions are processable in aqueous or semiaqueous basic solutions.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-33884

⑬ Int.Cl.³

C 08 F 279/02
2/48
C 08 L 9/02
G 03 C 1/68
G 03 F 7/02

識別記号

庁内整理番号

7167-4 J
7102-4 J
6681-4 J
7267-2 H
7124-2 H

⑭ 公告 昭和58年(1983) 7月22日

発明の数 1

(全17頁)

⑮ 光感受性弾性体状組成物

⑯ 特 願 昭54-6631

⑰ 出 願 昭54(1979) 1月25日

⑱ 公 開 昭54-110287

⑲ 昭54(1979) 8月29日

優先権主張 ⑳ 1978年 1月25日㉑ 米国 (US) ㉒ 872082

㉓ 発 明 者 スティーブン・プロスコウ

アメリカ合衆国デラウェア州ウイ
ルミントン・ノースミンスター・
ブロードベントロード 122 番

㉔ 出 願 人 イー・アイ・デュポン・ド・ネモ
アース・アンド・コンパニー

アメリカ合衆国デラウェア州ウイ
ルミントン・マーケットストリー
ト 1007 番

㉕ 代 理 人 弁理士 山下 白

㉖ 特許請求の範囲

1 全組成物基準で

(a) 20,000~75,000の数平均分子量、

10~50重量%のアクリロニトリル含量およ
び1~15重量%のカルボキシル含量を有する
高分子量ブタジエン/アクリロニトリル共重合
体55~85重量%、

(b) 750~10,000の数平均分子量、0~50
重量%のアクリロニトリル含量および0~15
重量%のカルボキシル含量を有する低分子量ブ
タジエン重合体5~40重量%(ただし重合体
(a)と重合体(b)との組合せで少くとも2重量%の
カルボキシル基を含有するものとする)

(c) 少くとも1個の末端エチレン基を有しそして
遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合によ
り高分子重合体を形成できしかも前記重合体(a)
および(b)と相容性である非気体状エチレン性飽
和化合物2~40重量%、および

(d) 不飽和化合物の重合を開始させる活性線照射
により活性化されうる有機照射感受性遊離ラジ
カル生成系0.001~10重量%を含有するこ
とを特徴とする、光感受性弾性体状組成物。

5 2 高分子量共重合体(a)および低分子量重合体(b)
が共に2~10%のカルボキシル含量を有してい
る、前記第1項記載の光感受性弾性体状組成物。

3 高分子量共重合体(a)が60~75%の量で存
在しそして低分子量重合体(b)が10~35%の量
で存在している、前記第1項記載の光感受性弾性
体状組成物。

4 高分子量共重合体(a)が25,000~50,000
の分子量および15~40%のアクリロニトリル
含量を有している、前記第3項記載の光感受性弾
性体状組成物。

5 高分子量共重合体(a)が2~10%のカルボキ
シル含量を有している、前記第4項記載の光感受
性弾性体状組成物。

6 低分子量重合体(b)が1,000~5,000の分
子量および10~30%のアクリロニトリル含量
を有している、前記第3項記載の光感受性弾性体
状組成物。

7 低分子量重合体(b)が2~10%のカルボキシ
ル含量を有している、前記第6項記載の光感受性
弾性体状組成物。

8 高分子量共重合体(a)が60~75%の量で存
在しそして25,000~50,000の分子量およ
び15~40%のアクリロニトリル含量を有して
おり、そして低分子量重合体(b)が10~35%の
量で存在しそして1,000~5,000の分子量およ
び10~30%のアクリロニトリル含量を有し
ている、前記第2項記載の光感受性弾性体状組成
物。

9 高分子量共重合体(a)が25,000~50,000
の分子量および15~40%のアクリロニトリル
含量を有しており、そして低分子量重合体(b)が
1,000~5,000の分子量および10~30%

のアクリロニトリル含量を有している、前記第3項記載の光感受性弾性体状組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、高分子量ブタジエン／アクリロニトリル共重合体および低分子量ブタジエン重合体を包含する光感受性組成物、およびフレクソ印刷プレート中での光感受性エレメントとしてのそのような組成物の使用に関する。

ブタジエン／アクリロニトリル共重合体結合剤は以前から光感受性組成物中で使用されている。米国特許第3,825,430号明細書には、光感受性有機物質の連続相、およびその連続相全体にわたって均一に分布されている微細分割された弾性有機化合物例えばカルボキシル含有高分子量ブタジエン／アクリロニトリル共重合体の非連続相を含有する光感受性組成物が記載されている。不連続相は一般に全組成物の5〜50重量%を占めている。

カナダ特許第614,181号明細書は、少なくとも40重量%のブタジエンホモ重合体または共重合体（ブタジエン／アクリロニトリルおよびブタジエン／メタクリル酸共重合体を含めて）結合剤、少なくとも10重量%の付加重合性エチレン性不飽和化合物および0.001〜10重量%の重合開始剤からなる光重合性組成物を記載している。

英国特許第1,358,062号明細書はまた、少なくとも40重量%のニトリルゴム（ブタジエン／アクリロニトリル共重合体を含む）、少なくとも5重量%の付加重合性エチレン性不飽和化合物および0.1〜10重量%の重合開始剤を含有する光重合性組成物を教示している。

英国特許第1,395,822号明細書は、少なくとも40重量%の弾性体状モノビニルアレン（arene）／ジエンブロック共重合体、少なくとも5重量%のエチレン性不飽和エステルおよび0.1〜10重量%の重合開始剤からなる光感受性組成物を教示している。場合により、この組成物は750〜3,000の分子量を有する液体状ゴム例えばブタジエンのホモ重合体またはブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体を50重量%までの量で含有しうる。

本発明は、全組成物基準で、

- (1) 約2,000〜約7,500の数平均分子量、約10〜約50重量%のアクリロニトリル含量

および1〜約15重量%のカルボキシル含量を有する高分子量ブタジエン／アクリロニトリル共重合体約55〜約85重量%、

- (2) 約750〜約10,000の数平均分子量、0〜約50重量%のアクリロニトリル含量および0〜約15重量%のカルボキシル含量を有する低分子量ブタジエン重合体約5〜約40重量%、
 - (3) 少なくとも1個の末端エチレン基を有し、遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合により高分子重合体を形成できそして前記重合体(1)および(2)と相容性の非ガス状エチレン性不飽和化合物約2〜約40重量%、および
 - (4) 活性線照射により活性化されて不飽和化合物の重合を開始させる有機照射感受性遊離ラジカル生成系約0.011〜10重量%
- を包含する、光感受性弾性体状組成物である。

本発明の光感受性弾性体状組成物はそれらが高分子量ブタジエン／アクリロニトリル共重合体および低分子量ブタジエン重合体の混合物を結合剤成分として含有しているという点で従来技術の同様の光感受性弾性体状組成物とは異っている。そのような組成物は容易に製造されそして光感受性組成物の層を有する基材を包含する有用なエレメントに加工される。更に、本発明のエレメントを活性線照射に像様露光させた場合には、露光部分は不溶性となり、そして組成物の未露光部分をつづいて溶媒除去した際に強靱な成形された弾性体レリーフを生ずる。

更にこの高分子量および低分子量各共重合体の組合せは少なくとも2重量%のカルボキシル基を含有していることにより、この光感受性組成物は、光重合前には水性または半水性塩基性溶液に可溶である。そのような光感受性エレメントは、露光され、そして水性または水性／有機塩基性溶液での洗浄により現像されて光画像を生成することができる。かかる水性塩基性現像液の使用は、費用がかかりしかも火災、健康および環境的危険を与える有機溶媒の使用をなくすることになる。

本発明は、比較的安価な物質から通常の方法に比して顕著な労力節減を以つて均一印刷高さのフレクソ印刷用プレートを製造するための光感受性エレメントを提供するものである。得られたレリーフおよび印刷画像は共に、エレメントが円筒形支持体上で像様露光された場合でさえも細部およ

び全体寸法の双方において原図透明画に対する忠実度を示す。このレリーフは高い衝撃強度を有しており、強靱でしかも摩擦抵抗性であり、そして大なるインク相容性、すなわち広範囲のインク例えば水をベースとしたインク、炭化水素系インクおよびアルコールベースのインクについて良好な相容性を有している。このレリーフの硬度および現像の容易さは、成分および成分濃度を変えることによつて容易に変化させることができる。

本発明の組成物における本質的成分の一つは、約20,000～約75,000の範囲好ましくは約25,000～約50,000の範囲の数平均分子量を有する高分子量ブタジエン/アクリロニトリル共重合体である。これら重合体のアクリロニトリル含量は約10～約50重量%そして好ましくは約15～約40重量%である。場合により、この共重合体はまた、0～約15重量%のカルボキシル含量を有している。この共重合体がカルボキシル基を含有している場合には、そのカルボキシル含量は好ましくは約1～約15%、そして最も好ましくは約2～約10%の範囲である。この高分子量共重合体は、全組成物基準で約55～約85重量%、そして好ましくは約60～約75重量%量で存在させるべきである。特にフレクソ印刷プレート用の光感受性エレメントに充分な可撓性および物理的一体性を与えるためには、少なくとも約55重量%の高分子量共重合体が必要である。

本発明の組成物における別の本質的成分は、約750～約10,000の範囲、そして好ましくは約1,000～約5,000範囲の数平均分子量を有する低分子量ブタジエン重合体である。場合により、この重合体は0～約50重量%のアクリロニトリル含量を有している。重合体がアクリロニトリル基を含有している場合には、このアクリロニトリル含量は好ましくは約10～約30%の範囲である。場合により、この重合体はまた0～約15重量%のカルボキシル含量をも有している。この共重合体が、カルボキシル基を含有している場合には、そのカルボキシル含有は好ましくは約1～約15%の範囲、そして最も好ましくは約2～約10%の範囲である。

本発明の光感受性組成物中における低分子量ブタジエン重合体の存在は、組成物の混合および取扱、そして現像速度を改善する。この成分の存

在はまた、より軟質のそしてより可撓性の組成物を提供する。低分子量重合体は、全組成物基準で約5～約40重量%、そして好ましくは約10～約35重量%の量で存在させるべきである。

カルボキシル基は、重合過程へのカルボキシル含有ターモノマー例えばメタクリル酸またはカルボキシル含有基に変換可能なターモノマー例えばマレイン酸無水物またはメチルメタクリレートの添加によつて、高分子量共重合体または低分子量重合体中に包含させることができる。そのような重合体は、いくつかの源例えばビーエフ・グッドリッチ・ケミカル・カンパニーから「Hycar (ハイカー)」(登録商標)の商品名で市場的に入手可能である。

これら重合体のカルボキシル含量は、次式

$$\text{カルボキシル}\% = \text{EPHR} \times 45$$

によつて、ゴム100部当りのカルボキシル基当量(EPHR)にカルボキシル基の分子量(45)を乗ずることによって計算される。

本発明の光感受性組成物の別の本質的成分は、少なくとも1個の末端エチレン性基を含有する非気体状エチレン性不飽和化合物である。この化合物は遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合により高分子重合体を形成しうるものであり、そして高分子量および低分子量重合体と相容性であるべきである。適当なエチレン性不飽和化合物の群としては、アルコールの不飽和エステル、特にアルファメチレンカルボン酸および置換アルファメチレンカルボン酸のそのようなエステル、更に特定のにはアルキレンポリオールおよびポリアルキレンポリオールのそのようなエステル、そして最も特別には、2～15個の炭素原子を含有するアルキレンポリオールまたは1～10個のエーテル結合を含有するポリアルキレンエーテルポリオールまたはグリコールから製造されたアルキレンポリオールジおよびトリアクリレートおよびポリアルキレンポリオールジおよびトリアクリレートがあげられる。

次に具体的化合物はこの群に属するその他の例である。エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-

プロパンジオールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、1, 4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1, 2-ベンゼンジメタノールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 3-ペンタンジオールジメタクリレート、p- α , α -ジメチルベンジルフェニルアクリレート、第三級ブチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジアクリレート、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、ポリオキシエチル-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート(分子量462)、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジメタクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジメタクリレート、1-フェニルエチレン-1, 2-ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールアクリレートフタレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、芳香族多価ヒドロキシ化合物例えばビスフェノール、ノボラックおよび例えば米国特許第3,661,567号明細書に記載されているようなその他同様の化合物から導かれたジエポキシポリエーテルのジアクリレートおよびジメタクリレートエステル、分子量200~500のポリエチレングリコールのビスアクリレートおよびメタクリレートその他。

その他の適当なエチレン性不飽和化合物群としては、米国特許第2,927,022号明細書に記載の化合物例えば特に末端結合として存在する場合における複数の付加重合性エチレン結合を有するもの、そして特に少くとも1個、そして好まし

くはほとんどのそのような結合が、炭素-炭素二重結合および炭素とヘテロ原子例えば窒素、酸素および硫黄との二重結合を含めて炭素二重結合に共役しているものがあげられる。エチレン性不飽和基特にビニリデン基がエステルまたはアミド構造に共役しているような物質が好ましい。そのような化合物の具体例としては、不飽和アミド特にアルファメチレンカルボン酸と、特にアルファオメガジアミンおよび酸素中断されたオメガジアミンとの不飽和アミド、例えばメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、エチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリメタクリルアミド、ビス(アーナタクリルアミドプロポキシ)エタン、ベータメタクリルアミドエチルメタクリレート、N-(ベータヒドロキシエチル)-ベータ(メタクリルアミド)エチルアクリレート、およびN, N-ビス(ベータメタクリルオキシエチル)アクリルアミド、ビニルエステル例えばジビニルサクシネート、ジビニルアジベート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1, 3-ジスルホネートおよびジビニルブタン-1, 4-ジスルホネート、ジアリル(diallyl)フマレートその他があげられる。

使用しうるその他のエチレン性不飽和化合物としては、スチレンおよびその誘導体、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼン、イタコン酸無水物のヒドロキシエチルアクリレートとの付加物(1:1)、イタコン酸無水物の末端アミノ基含有液体状ブタジエン/アクリロニトリル重合体との付加物、および米国特許第3,661,567号明細書に記載されたジエポキシポリエーテルのジアクリレートおよびジメタクリレートエステルとのイタコン酸無水物の付加物、ポリブタジエンおよび末端および懸垂ビニル基含有ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、および不飽和アルデヒド例えばソルブアルデヒド(2, 4-ヘキサジエナール)があげられる。

水溶性であるかまたはカルボキシルまたはその他のアルカリ反応性基を含有するエチレン性不飽和化合物は、水性塩基性現像作用系が包含される場合に特に適当である。更に米国特許第3,043,805

号および同第2,929,710号各明細書の重合性エチレン性不飽和重合体および同様の物質を単独かまたは他の物質と混合して使用することができる。例えば米国特許第3,380,831号明細書に記載のようなエチレンオキサイドとポリヒドロキシ化合物の付加物のアクリルおよびメタクリルエステルもまた有用である。米国特許第3,418,295号および同第3,448,089号明細書に開示された光交叉結合性重合体もまた使用しうる。

添加される不飽和化合物の量は、全組成物基準で約2〜約40重量%の範囲であるべきである。最適結果を得るための特定量は使用される特定の重合体に応じて変化する。この不飽和化合物の量は約5〜約25%の範囲であるのが好ましい。

このエチレン性不飽和化合物は好ましくは、常圧で約100℃以上の沸点を有している。最も好ましいエチレン性不飽和化合物はトリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジメタクリレートおよびヘキサメチレングリコールジアクリレートである。

本発明の光感受性組成物は薄層例えば約250ミル(0.635cm)以下の層の形態の場合には本質上活性線照射を散乱しない。本質的に透明な混合物すなわち照射非散乱性混合物であることを確実ならしめるためには、ブタジエン共重合体および重合体成分は、使用される割合においてエチレン性不飽和化合物と相容性であるべきであり、そして好ましくはこれに可溶性であるべきである。

「相容性」なる語は、2種またはそれ以上の成分が有意量の活性線照射を散乱せしめることなく相互に分散状態に留まる能力を意味している。相容性は往々にして成分の相対的比率により限定され、そして非相容性は光感受性組成物中のくもり(haze)の形成により証明される。印刷レリーフの製造における露光の前または露光の間には、そうした組成物からの若干のわずかなくもりは耐容される。しかしながら、細部が所望される場合には、くもりは完全に除去されているべきである。従つて、使用されるエチレン性不飽和化合物またはその他の成分の量は望ましくない光散乱またはくもりを生成させないような濃度に限定される。

本発明の光感受性組成物のその他の本質的成分は、有機の照射感受性遊離ラジカル生成系である。

実際的には、不飽和化合物の重合を開始させそして過度に重合を停止させない有機照射感受性遊離ラジカル生成系であればすべてを本発明の光重合性組成物中に使用することができる。本明細書における「有機」なる表現は炭素と酸素、水素、窒素、硫黄およびハロゲンの1種またはそれ以上とを含有しているがしかし金属は含有しない化合物を意味して使用されている。透明画は通常の活性線照射源から由来する熱を透過させそして光感受性組成物は通常結果的に高温となる条件下に製造されるのであるから、好ましい遊離ラジカル生成性化合物は85℃以下そしてより好ましくは185℃以下においては熱的に不活性である。それらは、比較的短時間の露光において吸収される照射量の影響下の組成物中で所望の重合または交叉結合を開始させるに必要な程度に組成物中に分散可能であるべきである。これらの開始剤は溶媒不含の光感受性組成物の全重量基準で約0.001〜約10重量%、そして好ましくは約0.1〜約5重量%の量で有用である。

遊離ラジカル生成系は、約2,000〜約8,000Åの範囲の照射を吸収し、そして約2,500〜約8,000Å、そして好ましくは約2,500〜約5,000Åの範囲に少くとも約50の分子吸収係数を有する活性線照射吸収バンドを有する少くとも1種の成分を有している。「活性線照射吸収バンド」なる表現は、不飽和物質の重合または交叉結合を開始させるに必要な遊離ラジカルを生成させるに活性な照射バンドを意味している。

この遊離ラジカル生成系は、照射により活性化された場合に直接遊離ラジカルを与える1種またはそれ以上の化合物を包含しうる。それはまた、その一つが照射により活性化される増感剤によりそうされた後で遊離ラジカルを生成する複数の化合物を包含しうる。

多数のそのような遊離ラジカル生成系を本発明の実施にあたって使用することができ、そしてそれらとしては芳香族ケトン例えばベンゾフェノン、ミヒラーのケトン、〔4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン〕、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-アクリルオキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-アクリルオキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノ

ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナンスレンキノン、2-第三級ブチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、ベンジルジメチルアセタールおよび他の芳香族ケトン、ベンゾイン、ベンゾインエーテル例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルおよびベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインおよびその他のベンゾイン、および2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体例えば2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジ(*m*-メトキシフェニル)イミダゾリル二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ジ(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、およびその他米国特許第3,479,185号、同第3,784,557号、英国特許第997,396号および同第1,047,569号各明細書に開示されているものがあげられる。

イミダゾリル二量体は遊離ラジカル生成性電子ドナー例えば2-メルカプトベンゾキサゾール、ロイコクリスタルバイオレットまたはトリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンと共に使用される。ミヒラーのケトンのような増感剤を加えることができる。種々のエネルギーランスマー染料例えばローズベンガルおよびエオジンYをも使用できる。適当な開始剤のその他の例は、米国特許第2,760,863号明細書に開示されている。遊離ラジカル生成系として好ましいものは、ベンゾインエーテル特にベンゾインイソブチルエーテルおよびベンジルジメチルアセタールである。

この光感受性組成物はまた、溶媒不含の全光感受性組成物の重量基準で例えば0.001%~2.0%の少量の熱付加重合阻害剤を含有しうる。適当

な阻害剤としては、ヒドロキノンおよびアルキルおよびアリール置換ヒドロキノン、2,6-ジ第三級ブチル-4-メチルフェノール、*p*-メトキシフェノール、第三級ブチルピロカテコール、ピロガロール、ベータナフトール、2,6-ジ第三級ブチル-*p*-クレゾール、フェノチアジン、ペリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼンおよび英国特許第1,453,681号明細書に記載のニトロソ二量体阻害剤系があげられる。その他の有用な阻害剤としては、*p*-トルキノン、クロラル、およびチアジン染料例えばチオニンプール-G(C.I.52025)、メチレンプール-B(C.I.52015)およびトルイジンプール(C.I.52040)があげられる。そのような組成物は阻害剤を除去することなしに光重合または光交叉結合させることができる。好ましい阻害剤は2,6-ジ第三級ブチル-4-メチルフェノールおよび*p*-メトキシフェノールである。

本発明の光感受性エレメントおよびそれから製造された印刷リレーフの酸素およびオゾン抵抗性は、この光感受性組成物中に、適当量の相容性の周知の抗酸化剤および/または抗オゾン化剤を混入させることにより改善することができる。本発明に有用な抗酸化剤成分としては、アルキル化フェノール、例えば2,6-ジ第三級ブチル-4-メチルフェノール、アルキル化ビスフェノール例えば2,2-メチレンビス-(4-メチル-6-第三級ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ第三級ブチルアニリノ)4,6-ビス-(*n*-オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン、重合化トリメチルジヒドロキノンおよびジラウリルチオジプロピオネートがあげられる。

本発明に有用な抗オゾン化剤成分としては、微晶質ワックスおよびパラフィンワックス、ジブチルチオ尿素、1,1,3,3-テトラメチル-2-チオ「Antiozonant(アンチナント)AFD」(ナフトン社の製品)、ノルボルネン例えば、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルアジペート、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルマレアート、ジ-5-ノルボルネン-2-メチルテレフタレート、「Ozone Protector(オゾンプロテクター)

80」(ラインホール・ケミカル社の製品)、
N-フェニル-2-ナフチルアミン、不飽和植物
油例えば菜種油、亜麻仁油、サフラワー油、重合
体および樹脂例えばエチレン/ビニルアセテート
共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、クロロスル
ホン化ポリエチレン、塩素化エチレン/メタクリ
ル酸共重合体、ポリウレタン、ポリペンタジエン、
ポリブタジエン、フルフルール誘導樹脂、エチレ
ン/プロピレン/ジエンゴム、ロジンのジエチレ
ングリコールエステルおよび α -メチルスチレン/
ビニルトルエン共重合体があげられる。形成され
た印刷レリーフのオゾン抵抗性はまた、それを使
用前に高められた温度でやきなましすることによ
つても改善させることができる。

所望によりこの光感受性組成物にはまた、光感
受性物質の露光に使用される波長においては本質
的に透明でしかも活性線照射を散乱させない非混
和性の重合体または非重合体状有機または無機
充填剤または補強剤、例えばポリスチレン、有機
親和性シリカ、ベントナイト、シリカ、粉末ガラ
ス、コロイドカーボンならびに種々のタイプの染
料または顔料をも含有せしめうる。このような物
質は、弾性体状組成物の所望の性質によつて種々
の量で使用される。充填剤は弾性体の層の強度の
改善、粘着(tack)の低下および更に着色剤と
して有用である。

所望により、この光感受性層はまた、結合剤の
ガラス転移温度を低下させ、そして選択的現象を
容易ならしめるための相容性可塑剤をも含有しう
る。可塑剤は、重合体結合剤と相容性の一般的可
塑剤のいずれかでありうる。一般的可塑剤の中
には、ジアルキルフタレート、アルキルホスフエ
ート、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリ
コールエステルおよびポリエチレングリコールエ
ーテルがある。

本発明の光感受性組成物は任意の適当な方法に
よつて、4種の本質的成分すなわち、(1)高分子量
ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、(2)低分
子量ブタジエン重合体、(3)相容性エチレン性不飽
和化合物および(4)遊離ラジカル生成系を混合する
ことにより製造することができる。例えば、流動
可能な組成物は、任意の順序でそして所望により
溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム、
クロロベンゼン、トリクロロエチレンおよびクロ

ロトルエン、ケトン例えばメチルエチルケトン、
ジエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン、
芳香族炭化水素例えばベンゼン、トルエンおよび
キシレンおよびテトラヒドロフランの助けをかり
てそれらおよびその他の所望の添加物を混合する
ことにより製造することができる。前記溶媒は希
釈剤としてアセトン、低分子量アルコール例えば
メチル、エチルおよびプロピルアルコール、およ
びエステル例えば酢酸メチル、酢酸エチルおよび
酢酸ブチルを含有することができる。この溶媒は
後に混合物または押出成形層の加熱により除去す
ることができる。

通常のミル処理、混合および溶液技術をこれら
組成物の製造に使用することができ、そしてその
特定の技術はそれぞれの成分の性質の違いにより
変動する。均質の本質的に照射非散乱性組成物を
任意所望の様式でシートに成形する。例えば、溶
媒成形、熱プレス成形、カレンダー処理または押
出成形は所望の厚さの層の製造のための適当な方
法である。

本発明の光感受性エレメントは、光感受性組成
物を高温において適当な成形(キヤスティング)
ホイール、ベルトまたはプラテン上における層ま
たは自己支持性層の形に溶媒成形するかまたは押
出し、カレンダー処理またはプレス処理すること
により製造できる。この層またはシートを、適当
な永久的基材の表面に積層させることができる。
あるいはまた、所望により、適当な接着剤により
それを固定させてもよいまたは溶液を適当な基
材上に直接コーティングしてもよい。この光感受
性エレメントはその光感受性層の下にハレーション
防止作用物質を有していてもよい。例えば基材
にハレーション防止作用物質を含有させうるしま
たはこれはその表面上にそのような物質の層また
は基層を有していてもよい。このエレメントは、
米国特許第2,760,863号、同第2,791,504
号および同第3,024,180号各明細書記載の種
種の方法で製造することができる。光感受性層自
体は例えば染料または顔料がその光感受性組成物
中に含有されている場合または層が十分に厚い場
合には光吸収層として作用しうる。

光感受性層の厚さは、レリーフ画像に所望され
ている厚さの直接の関数であり、これは再生され
る主題およびレリーフの最終的用途に依存する。

例えば厚い軟質のレリーフはフレクソ印刷に有用であり、そして薄い硬質のレリーフは平面印刷（プラノグラフィ）に有用である。一般に、重合性層の厚さは約250ミル以下であり、例えばそれは約0.5～約250ミル（0.00127～0.635cm）で変動し、そしてこの厚さ範囲内の層が大部分の印刷プレートに対して使用される。

本明細書に記載された光感受性組成物は種々の基材（サブストレート）に適用することができる。「基材」とは任意の天然または合成支持体、特に可撓性または剛性フィルムまたはシートの形で存在せしめうるものを意味している。適当な基材としては金属例えばスチールおよびアルミニウムプレート、シートおよび箔、セルロース紙、ファイバーボードまたは種々のフィルム形成性合成樹脂または高分子重合体例えば付加重合体そして特に塩化ビニル、ビニルアセテート、スチレン、イソブチレンおよびアクリロニトリルとのビニリデンクロリド共重合体、塩化ビニルホモ重合体、および塩化ビニルとビニルアセテート、スチレン、イソブチレンまたはアクリロニトリルとの共重合体、線状縮合重合体例えばポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド例えばポリヘキサメチレンセバカミド、ポリイミド例えば米国特許第3,179,634号明細書に開示されたフィルム、およびポリエステルアミド例えばポリヘキサメチレンアジパミドアジベートその他、またはこれら物質の2種またはそれ以上のものの複合体よりなるフィルムまたはプレートがあげられる。充填剤または補強剤、例えば種々の繊維（合成、変性または天然のもの）例えばセルロース繊維例えば綿、セルロースアセテート、ビスコースレーヨン、紙、ガラスウール、ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートをこの合成樹脂または重合体ベース中に存在させることができる。これらの補強されたベースは、積層形態で使用することができる。その他の基材としては銅、アルミナプラスチックアルミニウム、配向ポリエステルフィルム、アルミナプラスチック配向ポリエステルフィルム、ポリビニリデンクロリド被覆された配向ポリエステルフィルム、ポリビニルアルコール被覆された紙、交叉結合ポリエステル被覆された紙、ナイロン、ガラス、重質紙例えば石版印刷用紙、ポリプロピレンフィルム、シリコンウエーファースその他が

あげられる。米国特許第2,760,863号明細書に開示された種々の係留層を使用して、基材と光感受性層との間に強い接着を生ぜしめることができる。あるいはまた透明な基材の場合には、基材を通しての活性線照射への前露光が有用でありうる。米国特許第3,036,913号明細書に開示された接着性組成物もまた有効でありうる。

高度に反射性の基材が使用される場合には、透明面の透明部分を通過する斜行光線は90°以外の角度でベースの表面にあたり、そして反射後にそれは非画像部分に重合を生ぜしめる。この不利点は、その光感受性層が照射反射性基材上にある場合には、関与する照射の35%以下しか反射しないようにするに充分な程に活性線照射を吸収する干渉基層により克服することができる。この反射照射吸収性層または照射非散乱性層またはハレーション防止層は、基材および光不溶化像の両方に接着性の樹脂または重合体の溶液または水性分散液中に実質的に活性線照射を吸収する微細分割された染料または顔料を分散させ、そしてそれを基材上に被覆して係留層を形成させそしてこれを乾燥させることにより製造することができる。適当なハレーション防止作用顔料としては、カーボンブラック、二酸化マンガ、染料例えばアシツドブルーブラック（C.I. 20470）、およびアシツドマゼンタO（C.I. 42685）があげられる。染色した金属プレートもまた有用である。

光感受性層と基材の間の中間のハレーション防止層は使用される場合には基材および光感受性層に充分な接着性を有していなくてはならず、そして照射吸収性物質と反応してはならない。照射吸収性染料または顔料に対して使用しうる適当な重合体または樹脂担体としては、ビニル化合物の重合体例えば塩化ビニルのホモ重合体および例えば塩化ビニルとビニルアセテート、ジエチルフマレートまたはエチルアクリレートとの共重合体があげられる。アクリル酸およびメタクリル酸の共重合体もまた使用しうる。

一般に光感受性組成物は固体である。それらはまた、往々にして、その組成によつては表面がいくらか粘着性である。この後者の性質は、その組成物が使用される基材にそれ自体接着しそして通常それらを基材上に保持させるための接着剤の適

用を露光および現像段階の間および以後の不溶化物質の印刷プレートとしての使用の間の両方において、必要としないという点で有利なものである。本発明のエレメントには、透明な可撓性カバースシート例えばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートまたは他の剝離性物質の薄いフィルムを、基材から遠い方の光感受性層側に与えて保存および取扱いの間の光感受性層への汚染または損傷を防止させることができる。このエレメントにはまた、薄く硬質で可撓性の溶媒可溶性層、例えばポリアミドまたはエチレンとビニルアセテートとの共重合体、または既知のタイプのモールド離型剤例えばある種の市場的に入手可能なシリコンの可撓性重合体フィルムまたは層が設けられてもよく、これは再使用のためにその上に重ねた画像含有陰画または透明画を保護しまたは光感受性表面との接着または軸合せを改善することが所望されている場合に、カバースシート（存在する場合）と光感受性層の上側表面との間に挿入される。所望により、この光感受性エレメントはまた基材の裏側表面に剝離性保護層を備えた圧感受性接着性層を有していることができる。剝離性保護層を除去するとこのエレメントは永久基材例えば印刷ブロックまたは金属プレート上に加工することができるしあるいはさもなくば接着させることができる。

印刷レリーフは本発明によつて例えば透明画すなわち活性線照射に対して本質的に透明でそして実質的に均一な光学濃度の部分および活性線照射に対して不透明でそして実質的に均一な光学濃度の部分を有する画像含有透明画またはステンシルを通して、実質的付加重合または光交叉結合が行われるまで前記のエレメントの光感受性層の選ばれた部分を活性線照射に露光させることによつて製造することができる。付加重合または交叉結合の間に、ブタジエン重合体/エチレン性不飽和化合物からなる組成物は層の照射露光部分では層の未露光部分には有意の重合または交叉結合を生ぜしめることなしに不溶状態に変換される。層の未露光部分は高分子量または低分子量ブタジエン重合体に対する溶媒によつて除去される。透明画はセルロースアセテートフィルムおよび配向ポリエステルフィルムを含めて任意の適当な物質から構成されることができる。

この光重合方法においては、すべての源からのそしてすべてのタイプの活性線照射を使用することができる。この照射は点放射源から発生するものでありうるまたは平行光線または発散性ビームの形のものでありうる。画像含有透明画に比較的近くの幅広い放射源を使用することによつて、透明画の透明部分を通過する照射は発散性ビームとして入り、そしてすなわち透明画の透明部分の下の方の光重合性層中に連続的に発散する領域を照射する。これは光重合性層の基部においてその最大幅を有しそしてレリーフの上側表面は透明部分の寸法である（すなわち台形の）重合体レリーフを生ずる。

一般に活性線照射により活性化可能な遊離ラジカル生成系は紫外部に最大感受性を示すのであるから、その放射源は好ましくは約2500Å～5000Åの間の範囲の波長を有する照射の有効量を与えるべきである。そのような適当な放射源としては、太陽光線の他には、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、紫外線放射発生性蛍光体を有する蛍光灯、アルゴングローランプ、電子フラッシュユニットおよび写真用フラッシュランプがあげられる。電子加速装置および適当なマスクを通した電子ビーム源もまた使用することができる。これらの中で水銀蒸気ランプ、特に太陽燈または「ブラックライト」タイプのものおよび蛍光太陽燈が最も適当である。

照射露光時間は照射の強度およびスペクトルエネルギー分布、組成物からのその距離および使用される組成物の性質および量によつて数分の1秒ないし数分間で変化させることができる。通常光感受性組成物から約1.5～約60インチ（3.8～153cm）の距離の水銀蒸気アークまたは太陽燈が使用される。露光温度は特に臨界的ではない。しかしながらそれを大約常温またはそれよりわずかに高い温度すなわち約20～約35℃で操作することが好ましい。

露光の後に、像を適当な溶媒で洗うことにより現像することができる。溶媒液体はブタジエン重合体/エチレン性不飽和化合物組成物に対して良好な溶媒作用または膨潤作用を有しており、そして不溶化された像または基材物質、ハレーション防止層および係留層に対しては未重合または未交叉結合部分の除去に必要な時間の間中はほとんど作

用を有していないものであるべきである。適当な有機溶媒としては、2-ブタノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、メチルクロロホルム、テトラクロロエチレン、および溶媒混合物例えば好ましくはテトラクロロエチレン/n-ブタノールがあげられる。高分子量および低分子量ブタジエン重合体の一方または両方がカルボキシル基を含有している場合には、適当な溶媒としては水性塩基（これには水溶性有機溶媒を加えてもよい）があげられる。適当な特定の溶媒混合物としては、水酸化ナトリウム/イソプロピルアルコール/水、炭酸ナトリウム/水、炭酸ナトリウム/2-ブトキシエタノール/水、硼酸ナトリウム/2-ブトキシエタノール/水、硅酸ナトリウム/2-ブトキシエタノール/グリセロール/水、および炭酸ナトリウム/2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール/水があげられる。選ばれる特定の溶媒組合せは、光感受性組成物のカルボキシル含量および使用される結合剤の性質および量に依存する。使用しうるその他の水性溶媒組合せは米国特許第3,796,602号明細書に記載されている。これら水性塩基/水溶性有機溶媒組合せは、ある場合にはその低コスト、不燃性および低毒性の故に好ましいものである。

溶媒現像は約25℃で実施しうるがしかし時には最良の結果は溶媒が温時例えば30~60℃の場合に得られる。現像時間は種々でありうるがしかし好ましくはこれは5~25分の範囲である。

レリーフが形成される現像段階においては、溶媒はいずれかの便利な方法で例えば注入、含浸、スプレーまたはローラー適用により適用することができる。刷毛塗りは組成物の未重合または未交叉結合部分の除去を助ける。

あるいはまた、適用態様によつては、露光後の現像はトナーング（トナー処理）、すなわち粘着性未重合部分に選択的に接着する微細染料の散粉により実施しうる。

本発明により製造された印刷レリーフはすべての種類の印刷に使用することができる。しかし、これらは、印刷部分および非印刷部分間に高さの明白な差が要求される種類の印刷、そして特に例えば変形可能な印刷表面への印刷のために弾性印刷部分が要求されるフレクソ印刷に対して最も適

用可能である。この種類のものとしては、インクがレリーフの凸部分により運ばれるもの例えば乾式オフセット印刷、通常の平版印刷（後者の方が印刷部分および非印刷部分により大なる高さの差を要求する）、およびインクがレリーフの凹部分により運ばれるもの、例えばグラビアおよび凹版印刷例えば線および逆ハーフトーンがあげられる。このプレートはまた多色印刷に対してもまた有用である。

本発明の光感受性組成物はまた、エッチング、グラビア、平面印刷プレート、半導体ウエーファおよびシルクスクリーン印刷用スクリーン用のホトレジストの製造においてまたはステンシルとしてもまた有用である。この組成物は、印刷シリンダー例えばプラスチックまたは金属シリンダー上にコーティングすることができるまたはその上に光感受性弾性体層として接着させることができる。

この光感受性組成物は前記の印刷に使用する他に、容易に不溶化する固体状付加重合性組成物が有用であるその他の目的、例えば装飾用プラツクを製造するかまたは装飾効果の生成、自動彫刻機械、鋳物用モールド、カッティングおよびスタンブ染料用パターンの製造、ネームスタンプ、レリーフマツプ、ガスケツト、例えばフィルムベース上、ローラー上、タンク内側への迅速硬化性コーティングとして、印刷およびマイクロエレクトロニクス回路の製造、カラーテレビジョンスクリーンを与える表面への螢光物質の固定、およびその他の可塑性または弾性物品の製造に対しても適当である。

次の実施例は本発明を説明するためのものである。すべての部および%は特に記載されていない限りは重量基準であり、そしてすべての温度は摂氏である。

光感受性組成物は一般に100~120℃でラバーミル上で黄色光線下に成分を混合することにより調製された。混合の順序は一般に次のとおりであつた。

- (1) 高分子量共重合体結合剤、
- (2) 低分子量ブタジエン重合体を含む他の不活性成分、
- (3) エチレン性不飽和化合物および遊離ラジカル生成系（これら成分は通常予備混合されている）。

この光感受性エレメントは、100～120℃および15,000～20,000 psiで、プレート厚さの制御のために65ミル(0.165cm)の金属シムを使用して、5ミル(0.0127cm)ビニリデンクロリド/塩化ビニル共重合体を下引きした配向ポリエステルフィルム基材上に支持されたミル処理組成物をプレスすることにより製造された。プレートの製造に対しては「パサデナ(Pasadena)」プレスが使用された。ポリテトラフルオロエチレンカバーシートを露光の前に、1ミル(0.00254cm)厚さのポリプロピレンフィルムで置換した。

試料は、特に記載されていない限りは、それから2インチ(5.1cm)に保たれている2個の15Wランプ(G.E.F15T8-BL)を含有するブラツクライト・イースターン(BLE)スペクトロライン露光源型式XX15(0.76アンペア)に、250mm水銀圧のガラス真空フレーム(ヌアーク社製)中で露光させた。標準アンチハレーション物質を露光の間試料の下側に置いた。標準的陰画分離ターゲットを光感受性組成物に密着させて透明画として使用した。露光後、ポリプロピレンカバーシートを除去しそして現像溶媒中で豚毛ブラシを使用して表面をおだやかに手で刷毛がけすることによつて、像を現像させた。現像時間は25～60℃の温度で一般に10～15分であつた。現像後、プレートを55°で風乾させ、空気中で後露光させそしてその性質を評価した。

例 1

前記一般操作に従つて、120℃でミル処理することによつて、次の光感受性組成物をブレンドした。

| | |
|---|-------|
| 「ハイカー®1072-CG」 高分子量共重合体 | 27.5g |
| 「ハイカー®CTBNX (1300×9)」 低分子量共重合体 | 17.5g |
| 「ハイカー®VTBNX (1300×19)」 低分子量共重合体および単量体 | 4.0g |
| ベンゾインブチルエーテル | 1.0g |
| 「ハイカー®1072-CG」(ビー・エフ・グリツドリツチ・ケミカル社製品)は高分子量(平均ムーニー粘度=45、 $\bar{M}_n \sim 30,000$) | |

のカルボキシル化ブタジエン/アクリロニトリル共重合体(～27%アクリロニトリル含量、カルボキシル含量=0.075のEPHR値に基いて～3.38%)である。

「ハイカー®CTBNX」(1300×9)(ビー・エフ・グツドリツチ・ケミカル社製品)は懸垂および末端カルボキシル基(EPHR=0.072, 3.24%カルボキシル含量)を含有する低分子量($\bar{M}_n \sim 3400$)液体状ブタジエン/アクリロニトリル共重合体(～18%アクリロニトリル含量)である。

「ハイカー®VTBNX(1300×19)」(ビー・エフ・グツドリツチ・ケミカル社製品)は懸垂および末端ビニル基(EPHRビニル基含量=0.07)を含有する低分子量(27℃におけるブルツクフィールド粘度=490,000 cps、 $\bar{M}_n \sim 3,000 \sim 4,000$)の液体状ブタジエン/アクリロニトリル)である。

ミル処理した後、スラブを前記した一般操作により110°/15,000 psiでプレートにプレスした。このプレートを20分間線陰画を通して照射に露光させ、そして露光させた像を、それを室温で10分間、水/イソプロピルアルコール(3/1(v/v))中の0.5%水酸化ナトリウム溶液中で手作業で刷毛がけすることにより現像した。透明画の透明部分に相当する10ミル(0.0254cm)のレリーフ像が得られた。～60℃で7～8分間更に現像すると、追加の現像および28ミル(0.071cm)レリーフ像の形成を生じた。乾燥および後露光(1.5時間)の後のこの透明な弾性あるプレートは、良好な軟質性、弾性、および杠起レリーフ部分における優れた像鮮明性を特徴としていた。それは画像のひび割れを生ぜしめることなく180°の角度にまげることができた。

例 2

一般時操作に従つて100℃でミル処理することによつて、次の光感受性組成物をブレンドした。

| | |
|-------------------------------------|-------|
| 「ハイカー®1072-CG」 (例1に同じ) | 27.5g |
| 「ハイカー®CTBNX (1300×9)」 (例1に同じ) | 15.0g |

ヒドロキシエチルアクリレート
(HEA)/イタコン酸無水物
(ITA)(1:1)の付加物 6.5 g

ベンゾインイソブチルエーテル 1.0 g

前記の不飽和付加物は3.31gのヒドロキシエチルアクリレートと3.19gの微細粉末状イタコン酸無水物とを混合し、次いで窒素雰囲気中で90℃に1.5時間加熱することにより製造された。この粘稠な液体状付加物をミル処理の前にベンゾインイソブチルエーテルと混合した。

120°/15,000 psiでスラブからプレ-

トをプレスしそしてそれらを通常の方法で20分間、線陰面を通して照射に像様露光させた。各プレートに対しては、最初に室温でそして最後には表Iに記載の条件下に表Iに記載の現像溶液を使用して手作業で刷毛がけすることにより露光画像を現像させて表Iに記載のレリーフを得た。乾燥および後露光(1,000時間)後、このプレートは例1のプレートに対して記載されているような軟質性、弾性、画像鮮明性(シャープネス)および可撓性を示した。

表 I

| 試料 | 現 像 溶 液 | 現像条件 | レリーフ (ミル) |
|----|---|--------------|--------------|
| A | 水/イソプロピルアルコール(1/1体積基準) 中0.5%水酸化ナトリウム | 50° (10分) | 30 |
| B | 2-(2-ブトキシエトキシ)-エタノール/水 (1/4重量基準)中0.8%炭酸ナトリウム | 55° (10分) | 34 |
| C | 2-(2-ブトキシエトキシ)-エタノール/水 (1/9重量基準)中0.8%炭酸ナトリウム | 55° (10分) | 26 |
| D | 1.0%水性炭酸ナトリウム(400ml中1滴の 「Igapa1」湿潤剤含有) | 55° (10分) | 11 |

例 3

本例は水溶性エチレン性不飽和化合物の使用を示す。一般操作に従って次の光感受性組成物をミル処理することによりブレンドした。

「ハイカー®1072-CG」 30.0 g
(例1のとおり)

「ハイカー®CTBNX
(1300×9)」 12.0 g
(例1のとおり)

ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート 7.0 g
(分子量1162)

ベンゾインイソブチルエーテル 1.0 g

前記の一般操作により、スラブからプレートをプレスし、そしてそれを20分間通常のようにして照射に像様露光させた。この露光プレートの現像性を2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール/水(1/4)中の0.8%炭酸ナトリウム溶液中で試験した。室温で10分間豚毛ブラシでその表面を手作業で刷毛がけした後でレリーフ画像(約5ミル)が得られた。更に55℃で10分現像すると24ミルのレリーフ画像が得られた。乾燥および後露光させた後(1.0時間)、このプレートは

例1のプレートに対して記載された物理的性質を有していた。

例 4~6

一般操作に従って、次のようにしてミル処理することによつて表IIに記載のエチレン性不飽和化合物を含有する光感受性組成物をブレンドした。

「ハイカー®1072-CG」 60部
(例1のとおり)

「ハイカー®CTBNX
(1300×9)」 20部
(例1のとおり)

エチレン性不飽和化合物 18部

ベンゾインイソブチルエーテル 2部

110°/20,000 psiでスラブからプレートをプレス成形し、そしてそのプレートを6インチ(15.2cm)の距離で4個の紫外線ランプ(シルバニアブラツクライト、非常に高出力のランプ、型式FR-48T12-B1-VHO-180, 48W)のバンクからの照射に次の操作を使用して露光させた。(1)プレートの背面を最初に基材を通して6秒間空気中で(バツクフラツシュ)露光させた。(2)プレートの上面をストウファ- (Stouffer) √2階段楔プロセス透明画を通

して真空中で7分間露光させた(この場合階段間の照射の透過度は $\sqrt{2}$ のファクターだけ異っていた)。③通常の操作で現像および乾燥を行った後、プレートの表面を空气中で10~15分間後露光させた。

プレートを55℃で10分間2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール/水(1/9)中の0.8%炭酸ナトリウム溶液中で手作業で刷毛がけすることにより現像した。このプレートは透明面の *

* 11~12階段で像形成を示しそしてそれらは例1のプレートと同様の物理的性質を有していた。レリーフを1.0時間の後露光を使用して例1のプレートに対して記載のようにして照射に露光させたプレート上で測定した。これら例については硬度は段階(2)でプロセス透明面を使用しなかつた以外は前記のようにして露光されたプレート上で測定された。

表 II

| 例 | 現像時間(分) | レリーフ(ミル) | シヨアA硬度 |
|---|----------------------|----------|--------|
| 4 | 「エポクリル®12」(1) | 26 | 78-82 |
| 5 | 「ITA/エポクリル®12」付加物(2) | 25 | 68-72 |
| 6 | HEA/ITA(1:1) | 20 | 59-61 |

(注)(1)「エポクリル®12」はポリヒドロキシポリエーテルエポキシ樹脂のジメタクリレートエステルであり、これはシエル・デベロップメント・カンパニーから市場的に入手可能である。

(2)この化合物は1.2.3.2部の「エポクリル®12」を5.6.8のイタコン酸無水物(ITA)と窒素下に75°で1.5時間反応させることにより製造された。

それらを表Ⅲに要約されているようにして自動処理機中で室温でテトラクロロエチレン/n-ブタノール溶液(3/1, v/v)中で現像した場合、例4~6のプレートから匹敵しうる画像が得られた。前記段階(2)での照射露光は8分であつた。

表 III

| 例 | 現像時間(分) | レリーフ(ミル) |
|---|---------|----------|
| 4 | 6.5 | 22 |
| 5 | 6.5 | 23 |
| 6 | 8.0 | 29 |

例 7~13

一般操作に従つて、表Ⅳ記載のエチレン性不飽和化合物を含有する次のような光感受性組成物をミル処理することによつてブレンドした。

「ハイカー®1072-CG」 65部 40
(例1のとおり)

「ハイカー®CTBNX
(1300×9)」 20部
(例1のとおり)

エチレン性不飽和化合物 13部
ベンゾインイソブチルエーテル 2部
スラブからプレートをプレスし、そしてこのプレートを例4~6に記載のようにして照射に露光させた。プレートを2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール/水(1/9)中の0.8%炭酸ナトリウム溶液中で55℃で15分間手作業で刷毛がけすることにより現像した。後露光時間は15分であつた。レリーフは例1のプレートに対して記載のようにして30分間照射に露光させ且つ10時間の後露光を伴うプレートについて測定された。35 硬度は段階(2)でプロセス透明面を使用しないということの他はこれらの例に記載のようにして露光されたプレートに関して測定された。その結果は表Ⅳに要約されている。現像されたプレートは、例1のプレートと同様の物理的性質を有していた。

表 IV

| 例 | エチレン性不飽和化合物 | レリーフ(ミル) | シヨアA硬度 |
|---------------------|---|----------|---------|
| 7 | ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート | 2 2.0 | 5 1 |
| 8 | ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート | 1 5.4 | 5 7 |
| 9 | エチレングリコールアクリレートフタレート | 2 1.0 | 5 6 |
| 10 | エチレングリコールアクリレート6.5部+「ハイカー®VTBNX」(1300×19)6.5部 | 2 4.0 | 5 2-5 3 |
| 11 | エチレングリコールアクリレートフタレート6.5部+ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート6.5部 | 2 4.0 | 5 3 |
| 12 | エチレングリコールアクリレートフタレート6.5部+ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート6.5部 | 2 1.0 | 5 7 |
| 13 | トリエチレングリコールジアクリレート | 2 2.0 | 5 8 |
| 13 A ⁽¹⁾ | トリエチレングリコールジアクリレート | 1 8.0 | — |

(注)(1) 12分の現像時間を使用した。

例 14~16

一般操作に従つて、表Vに記載の液体状低分子量カルボキシル化ブタジエン/アクリロニトリル共重合体を含有する次の光感受性組成物をミル処理することによりブレンドした。

「ハイカー®1072-CG」 65部
(例1のとおり)

低分子量カルボキシル化ブタジエン/アクリロニトリル共重合体 20部

トリエチレングリコールジアクリレート 13部

ベンゾインイソブチルエーテル 2部

スラブからプレートをプレスし、そしてそのブ

レート为例4~6に記載の照射に露光させて。プレートを2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール/水(1/9)中の0.8%炭酸ナトリウム溶液中で55℃で12分間現像させた。後露光時間は15分であつた。レリーフは例1のプレートに対して記載の照射に30分間露光させ1.0時間の後露光を使用したプレートについて測定された。硬度は段階(2)でプロセス透明画を使用しなかつた他はこれらの例に記載のようにして露光させたプレートについて測定された。結果は表Vに要約されている。現像されたプレートは例1のプレートと同様の物理的性質を有していた。

表 V

| 例 | ブタジエン-アクリロニトリル共重合体 ⁽¹⁾ | レリーフ(ミル) | シヨアA硬度 |
|----|-----------------------------------|----------|--------|
| 14 | 「ハイカー®CTBN(1300×15)」 | 16 | 59~60 |
| 15 | 「ハイカー®CTBN(1300×8)」 | 17 | 59 |
| 16 | 「ハイカー®CTBN(1300×13)」 | 17 | 56~57 |

(注)(1) 使用された「ハイカー®CTBN」重合体は例1に記載の「ハイカー®CTBNX(1300×9)」と類似の組成のものである。それらは次の

性質を有している。

- 1300×15: $\bar{M}_n \sim 3600$, ~10%アクリロニトリル含量、
EPHR=0.051(2.30%カルボキシル含量)。
1300×8: $\bar{M}_n \sim 3400$, ~18%アクリロニトリル含量、
0.055(2.48%カルボキシル含量)。
1300×13: $\bar{M}_n \sim 3400$, 28%アクリロニトリル含量、
EPHR=0.055(2.48%カルボキシル含量)。

例 17

一般操作に従つて、次の光感受性組成物をミル 10
処理することによりブレンドした。

| | |
|--|--------|
| 「ハイカー®1032」 高分子量共重合体 | 136g |
| 「ハイカー®VTBNX」 (例1のとおり) | 30g |
| トリエチレングリコール ジアクリレート | 30g |
| ベンゾインイソブチルエーテル | 4g |
| 1,4,4-トリメチル-2,3- ジアザビシクロ〔3・2・2〕 ノネ-2-エン-N,N'-ジオ キサイド熱分解阻害剤源 | 0.060g |

「ハイカー®1032-45」(ビー・エフ・グッドリッチ社製品)は高分子量(平均ムーニー粘度=45, $\bar{M}_n=29,000$)ブタジエン/アクリロニトリル共重合体(~33%アクリロニトリル含量)である。

次のようにして、スラブから製造されたプレート
を照射に露光させた。

- (1) 各プレートを、1.0分間基材を通して8個の 30
密な間隔に置いた20ワットのウエスチングス
ハウス太陽燈(FS-20)の列から2インチ
(5.1cm)の距離で露光させた(バツクフラツ
シュ)。これは重合フロアを形成させ、そして
光重合性層の残余を光調整させる働きをした。 35
(2) 各プレートの上面を真空フレーム中で真空下
に通常の $\sqrt{2}$ 階段楔プロセス透明画および15
個の網点をもつターゲットを通して8.0分間露
光させた。使用されたランプの列は8個のラン
プが使用された他は例4~6に記載のものであ
った。 40

露光されたプレートをテトラクロロエチレン/
n-ブタノール(3/1)の溶媒混合物中で、市
販の処理機(「サイレル®プレートプロセサー」

型式42-1824、デュポン社製)中で14分
間現像した。現像後、プレートを空気循環オーブ
ン中で10分間45℃で乾燥させ、更に25℃で
24時間乾燥させ、そして最後に前記の第2露光
に対して使用されたランプ列を使用して空気中で
10分間後露光させた。レリーフ24ミル、ショ
アA硬度64。

例 18

一般操作に従つて、60℃でミル処理すること
によつて次の光感受性組成物のブレンドした。

| | |
|--|--------|
| 「ハイカー®1032-45」 (例17のとおり) | 136g |
| 「ハイカー®VTBNX」 (例1のとおり) | 35g |
| ヘキサメチレングリコール ジアクリレート | 25g |
| ベンゾインイソブチルエーテル | 4g |
| 1,4,4-トリメチル-2,3- ジアザビシクロ〔3・2・2〕 ノネ-2-エン-N,N'-ジオ キサイド熱分解阻害剤源 | 0.060g |

スラブから製造されたプレートを例17に記載
のようにして照射に露光させそして現像させた。
レリーフ28.5ミル、ショアA硬度70。

例 19

本例はニトリル基を含有しない低分子量ブタジ
エン重合体の使用を説明する。次の光感受性組成
物を一般操作に従つてミル処理することによつて
80℃でブレンドした。

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 「ハイカー®1072-CG」 (例1のとおり) | 68部 |
| 「ハイカー®CTB (2000×162)」 低分子量重合体 | 15部 |
| トリメチロールプロパン トリアクリレート | 15部 |
| ベンゾインイソブチルエーテル | 2部 |

「ハイカー®CTB(2000×162)」
(ビー・エフ・グツドリツチ・ケミカル社製品)
は、カルボキシル基末端(EPHR=0.045,
2.03%カルボキシル含量)を有する低分子量
($\bar{M}_n \sim 4,000$)液体状ブタジエン重合体(0

5
%アクリロニトリル)である。
前記の一般操作によりスラブからプレートをプ
レスし、そしてプレートを例4～6に記載のよう
にして照射に露光させた。プレートを例17に記
載の市販の処理機のプロトタイプのものの中で、
2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール/水
(1/9)中の0.8%炭酸ナトリウム溶液中で
20分間現像させた。レリーフは例1のプレート
に対して記載の照射に30分間露光させ1.0時間
の後露光を使用したプレートについて測定された。
硬度は段階(2)でプロセス透明画を使用しなかつた
他は本例に記載のようにして露光させたプレート
について測定された。レリーフ9.7ミル、ショア
A硬度70。

これらの例は、種々のカルボキシル含量および
アクリロニトリル含量の高分子量ブタジエン/ア
クリロニトリル共重合体の使用を示す。一般操作
に従って、表VIの適当な高分子量ブタジエン/ア
クリロニトリル共重合体を包含する次の光感受性・

表

| 例 | 高分子量共重合体 |
|----|------------------|
| 20 | 「ハイカー®1072-CG」 |
| 21 | 「クリナク®110-C」 |
| 22 | 「クリナク®211」 |
| 23 | 「クリラク®68-064」クラム |

例21～23の高分子量共重合体は組成が「ハ
イカー®1072-CG」(例1)に似ているが
しかしそれらは次のように、異なつたカルボキシ
ル含量を有している。「クリナク(Krynac)®
110℃」(ポリサー社製品)はムーニー粘度＝
50、 $\bar{M}_n \sim 3,000$ 、アクリロニトリル含
量～31-34%、カルボキシル含量～1%であ
る。

「クリナク®211」(ポリサー社製品)はム
ーニー粘度＝55、アクリロニトリル含量～31
-34%、カルボキシル含量～4.5%である。

「タイラク(Tylac)®68-064」クラム

・組成物を100℃でミル処理することによりブレ
ンドした。

| | |
|------------------------------|-----|
| 高分子量共重合体(表VI) | 60部 |
| 「ハイカー®CTBNX (1300×9)」(例1) | 20部 |
| トリエチレングリコール ジアクリレート | 18部 |
| ベンゾインイソブチルエーテル | 2部 |

前記の一般操作によりスラブからプレートをプ
レスし、そしてプレートを例4～6に記載の照射
に露光させた。プレートを例17に記載の市販の
処理後のプロトタイプのものの中で2-(2-ブ
トキシエトキシ)エタノール/水(1/9)中の
0.8%炭酸ナトリウム溶液中で20分間現像させ
た。その結果は表VIに要約されている。後露光時
間は15分であつた。レリーフは例1のプレート
に対して記載の照射に30分間露光させ1.0時間
の後露光を使用したプレートについて測定された。
硬度は段階(2)でプロセス透明画を使用しなかつた
他はこれらの例に記載のようにして露光されたプレ
ートについて測定された。現像プレートは例1のプ
レートと同様の物理的性質を有していた。

VI

| レリーフ(ミル) | ショアA硬度 |
|----------|--------|
| 20 | 64 |
| 2.6 | 66 |
| 24.6 | 66 |
| 9.9 | 66 |

は攪拌された7.5%水性塩化ナトリウム溶液中に
徐々にそれを注ぐことによつて「タイラク®68
-064」ラテックス重合体乳剤(ラインホール
ド・ケミカルズ社製品、アクリロニトリル含量
～4.0%、カルボキシル含量～6%)を凝固させ
ることにより製造された。このクラムはブレンダー
中で蒸留水で洗浄されそして使用前に40～
50℃で真空中で一定重量となるまで乾燥された。
例 24

本例はカルボキシル基を有しない低分子量ブタ
ジエン/アクリロニトリル共重合体の使用を示し
ている。次の光感受性組成物を一般操作に従つて

ミル処理することによつて100℃でブレンドした。

「ハイカー®1072-CG」 65部
(例1)

「ハイカー®1312」 15部 5
低分子量共重合体

トリエチレングリコール 18部
ジメタクリレート

ベンゾインイソブチルエーテル 2部

「ハイカー®1312」(ビー・エフ・グッド 10
リツチ・ケミカル社製品)は低分子量〔ブルツク
フィールド粘度(4スピンドル)=100,000
eps (30℃)、 $\bar{M}_n=1200$]の液体状ブ
タジエン/アクリロニトリル共重合体(33%ア
クリロニトリル含量)である。

前記の一般操作によりスラブからプレートを押
レスし、そしてプレートを例4~6に記載の照射
に露光させた。プレートを例17に記載の市販の
処理機のプロトタイプのものの中で2-(2-ブ
トキシエトキシ)エタノール/水(1/9)中の 20
0.8%炭酸ナトリウム溶液中で20分間現像させ
た。レリーフは例1のプレートに対して記載の放
射に30分間露光させ1.0時間の後露光を使用し
たプレートについて測定された。硬度は段階(2)で
プロセス透明画を使用しなかつた他は前記のよう 25
にして露光されたプレートについて測定された。

レリーフ22ミル、ショアA硬度56。

例 25

本例は遊離ラジカル生成性化合物としてのベン
ジルジメチルアセタールの使用を示す。次の光感
受性組成物を一般操作に従つてミル処理すること
によつて100℃でブレンドした。

「ハイカー®1072-CG」 61部
(例1)

「ハイカー®CTBNX 20部
(1300×9)」(例1)

1,6-ヘキサメチレングリコ 18部
ールジアクリレート

ベンジルジメチルアセタール 1部

前記の一般操作によりスラブからプレートをプ
レスし、そしてプレートを例4~6に記載のよう
にして照射に露光させた。プレートを例17に記
載の市販の処理機のプロトタイプのものの中で2
-(2-ブトキシエトキシ)エタノール/水(1/9)
中の0.8%炭酸ナトリウム溶液中で20分間現像
させた。レリーフは例1のプレートに対して記載
の照射に30分間露光させ1.0時間の後露光を使
用したプレートについて測定された。硬度は段階
(2)でプロセス透明度を使用しなかつた他は本例に
記載のようにして露光されたプレートについて測
定された。レリーフ19.0ミル、ショアA硬度
53。